

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C09D167/03



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03123646.4

[43] 公开日 2003 年 11 月 26 日

[11] 公开号 CN 1458210A

[22] 申请日 2003.5.12 [21] 申请号 03123646.4

[30] 优先权

[32] 2002.5.13 [33] JP [31] 2002-137622

[32] 2002.7.17 [33] JP [31] 2002-208671

[32] 2002.7.17 [33] JP [31] 2002-208672

[71] 申请人 大科能树脂有限公司

地址 日本东京都

[72] 发明人 川上和美 住本典史 马渡政明

[74] 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司

代理人 龙 淳

权利要求书 2 页 说明书 30 页

[54] 发明名称 激光标记用热塑性树脂组合物

[57] 摘要

本发明提供一种激光标记用热塑性树脂组合物，其中含有：[A] 橡胶强化热塑性树脂，其是在橡胶质聚合物(a)的存在下，使含有(甲基)丙烯酸酯的乙烯系单体(b)进行聚合所得到的共聚树脂(A1)，或者，由该共聚树脂(A1)和乙烯系单体的(共)聚合物(A2)(但是，除了下述成分[B]以外)的混合物构成、而且、上述橡胶质聚合物(a)的含量为 5~40 重量%、(甲基)丙烯酸酯单元(b1)的含量为 25~60 重量%、及除了该(甲基)丙烯酸酯单元(b1)以外的单体单元(b2)的含量为 0~70 重量%(其中，(a)、(b1)及(b2)的合计为 100 重量%)；[B] 选自含环氧基聚合物(B-1)和平均粒径为 0.05~150 μm 的颗粒(B-2)中的至少一种；以及[C] 黑色物质。通过激光照射，能在成型体的表面呈现出鲜明的标记。

1.一种激光标记用热塑性树脂组合物，其特征在于：含有：

[A]橡胶强化热塑性树脂，其是在橡胶质聚合物(a)的存在下，使含有(甲基)丙烯酸酯的乙烯系单体(b)进行聚合所得到的共聚树脂(A1)，或者，由该共聚树脂(A1)和乙烯系单体的(共)聚合物(A2)(但是，除了下述成分[B]以外)的混合物构成、而且、所述橡胶质聚合物(a)的含量为 5~40 重量%、(甲基)丙烯酸酯单元(b1)的含量为 25~60 重量%、及除了该(甲基)丙烯酸酯单元(b1)以外的单体单元(b2)的含量为 0~70 重量%(其中，(a)、(b1)及(b2)的合计为 100 重量%)；

[B]选自含环氧基聚合物(B-1)和平均粒径为 0.05~150 μ m 的颗粒(B-2)中的至少一种；和

[C]黑色物质。

2.如权利要求 1 所述的激光标记用热塑性树脂组合物，其特征在于：相对于成分[A]为 100 重量份，含有：含环氧基聚合物(B-1)为 0.1~10 重量份，成分[C]为 0.01~5 重量份。

3.如权利要求 1 所述的激光标记用热塑性树脂组合物，其特征在于：相对于成分[A]为 100 重量份，含有：颗粒(B-2)为 0.1~10 重量份，成分[C]为 0.01~5 重量份。

4.如权利要求 1 所述的激光标记用热塑性树脂组合物，其特征在于：相对于成分[A]为 100 重量份，含有：含环氧基聚合物(B-1)为 0.1~10 重量份，颗粒(B-2)为 0.1~10 重量份，成分[C]为 0.01~5 重量份。

5.如权利要求 1 所述的激光标记用热塑性树脂组合物，其特征在于：所述(B-2)是选自磷酸钙、碳酸钙、二氧化硅、氧化铝、滑石、二氧化钛、氧化镁、硫酸钡、或以这些物质为主要成分的化合物、聚乙烯系交联颗粒、二乙烯基苯系交联颗粒、聚甲基丙烯酸甲酯系交联颗粒、苯乙烯·甲基丙烯酸甲酯交联颗粒中的至少一种。

6.如权利要求 1 所述的激光标记用热塑性树脂组合物,其特征在
于:所述(B-2)是由硅油形成的颗粒。

7.如权利要求 1 所述的激光标记用热塑性树脂组合物,其特征在
5 于:所述[C]是选自炭黑、黑色氧化铁、钛黑、石墨中的至少一种。

8.如权利要求 1 所述的激光标记用热塑性树脂组合物,其特征在
于:还含有[D]熔点为 150~300℃的热塑性树脂(但是,除了所述成分[A]
和(B-1)以外),各成分的含有比率用下述式子表示:

10 $[A] + (B-1) + [D] = 100(\text{重量}\%)$
 $0 < (B-1) \leq 10(\text{重量}\%)$
 $0 < [D] \leq 10(\text{重量}\%)$
 $0.01 < [C] / ([A] + (B-1) + [D]) \leq 5。$

15 9.如权利要求 8 所述的激光标记用热塑性树脂组合物,其特征在
于:所述成分[D]是聚酯系树脂。

10.如权利要求 9 所述的激光标记用热塑性树脂组合物,其特征在
于:所述聚酯系树脂是聚对苯二甲酸丁二醇酯。

20

激光标记用热塑性树脂组合物

技术领域

本发明涉及激光标记用热塑性树脂组合物。详细地说，本发明涉及通过激光照射能在成型体的表面呈现出鲜明的标记，而且提供外观性、耐冲击性及激光标记耐久识别性优异的成型体的激光标记用热塑性树脂组合物。

背景技术

目前，若在由将黑色系的化合物配合于热塑性树脂中的组合物形成的成型体上照射激光，照射部分就变色为黑色或白色，这种技术已广为人知(特公昭 62-59663 号公报、特表平 10-501014 号公报等)。这样的激光标记技术使用于键盘的键打字、FAX 显示面板的文字印字等中，与目前所使用的辗压印刷相比，成本低且文字的耐久识别性等方面也优异。

但是，特开平 2001-139758 号公报所提出的形成白文字的激光标记用热塑性树脂材料有如下问题：利用激光标记在键盘的键上形成文字后，随着键敲击的使用频率的增多，白文字形成部分的表面被破坏，难以识别。

发明内容

本发明的目的在于提供一种能在成型体的表面呈现出白文字形成等的鲜明的激光标记、且提供外观性、耐冲击性及激光标记耐久识别性优异的成型体的激光标记用热塑性树脂组合物。

为了解决上述课题，本发明人经专心探讨研究，结果发现：通过使含有黑色物质的橡胶强化热塑性树脂中含有特定量的含环氧基聚合物和 / 或平均粒径为 $0.05 \sim 150 \mu\text{m}$ 的颗粒，能达到上述目的。

本发明是基于上述见解而开发的，其第一要点在于：是含有：

[A]橡胶强化热塑性树脂，其是在橡胶质聚合物(a)的存在下，使含

有(甲基)丙烯酸酯的乙烯系单体(b)进行聚合所得到的共聚树脂(A1), 或者, 由该共聚树脂(A1)和乙烯系单体的(共)聚合物(A2)(但是, 除了下述成分[B]以外)的混合物构成、而且、上述橡胶质聚合物(a)的含量为 5~40 重量%、(甲基)丙烯酸酯单元(b1)的含量为 25~60 重量%、及除了该
5 (甲基)丙烯酸酯单元(b1)以外的单体单元(b2)的含量为 0~70 重量%(其中, (a)、(b1)及(b2)的合计为 100 重量%);

[B]含环氧基聚合物; 和

[C]黑色物质; 的激光标记用热塑性树脂组合物。

本发明的第二要点在于: 是含有:

10 [A]橡胶强化热塑性树脂, 其是在橡胶质聚合物(a)的存在下, 使含有(甲基)丙烯酸酯的乙烯系单体(b)进行聚合所得到的共聚树脂(A1), 或者, 由该共聚树脂(A1)和乙烯系单体的(共)聚合物(A2)(但是, 除了下述成分[B]以外)的混合物构成、而且、上述橡胶质聚合物(a)的含量为 5~40 重量%、(甲基)丙烯酸酯单元(b1)的含量为 25~60 重量%、及除了该
15 (甲基)丙烯酸酯单元(b1)以外的单体单元(b2)的含量为 0~70 重量%(其中, (a)、(b1)及(b2)的合计为 100 重量%);

[B]平均粒径为 0.05~150 μ m 的颗粒(B-2); 和

[C]黑色物质; 的激光标记用热塑性树脂组合物。

本发明的第三要点在于: 是含有:

20 [A]橡胶强化热塑性树脂, 其是在橡胶质聚合物(a)的存在下, 使含有(甲基)丙烯酸酯的乙烯系单体(b)进行聚合所得到的共聚树脂(A1), 或者, 由该共聚树脂(A1)和乙烯系单体的(共)聚合物(A2)(但是, 除了下述成分[B]以外)的混合物构成、而且、上述橡胶质聚合物(a)的含量为 5~40 重量%、(甲基)丙烯酸酯单元(b1)的含量为 25~60 重量%、及除了该
25 (甲基)丙烯酸酯单元(b1)以外的单体单元(b2)的含量为 0~70 重量%(其中, (a)、(b1)及(b2)的合计为 100 重量%);

[B]含环氧基聚合物(B-1)及平均粒径为 0.05~150 μ m 的颗粒(B-2); 和

[C]黑色物质; 的激光标记用热塑性树脂组合物。

30 本发明的第四要点在于: 是含有:

[A]橡胶强化热塑性树脂, 其是在橡胶质聚合物(a)的存在下, 使含

有(甲基)丙烯酸酯的乙烯系单体(b)进行聚合所得到的共聚树脂(A1),或者,由该共聚树脂(A1)和乙烯系单体的(共)聚合物(A2)(但是,除了下述成分[B]以外)的混合物构成、而且、上述橡胶质聚合物(a)的含量为5~40重量%、(甲基)丙烯酸酯单元(b1)的含量为25~60重量%、及除了该
5 (甲基)丙烯酸酯单元(b1)以外的单体单元(b2)的含量为0~70重量%(其中,(a)、(b1)及(b2)的合计为100重量%);

[B]选自含环氧基聚合物(B-1)和平均粒径为0.05~150 μ m的颗粒(B-2)中的至少一种;

[C]黑色物质;和

10 [D]熔点为150~300℃的热塑性树脂(但是,除了上述成分[A]和(B-1)以外);的激光标记用热塑性树脂组合物

具体实施方式

以下,更详细地说明本发明。

15 形成构成上述橡胶强化热塑性树脂[A]的上述共聚树脂(A1)的橡胶质聚合物(a)是显示出橡胶弹性的聚合物。作为该例子列举如下:聚丁二烯、丁二烯·苯乙烯共聚物、丁二烯·丙烯腈共聚物、苯乙烯·丁二烯·苯乙烯嵌段共聚物、苯乙烯·异戊二烯·苯乙烯嵌段共聚物、异丁烯·异戊二烯共聚物、SEBS等二烯系(共)聚合物、这些二烯系(共)
20 聚合物的加氢物(嵌段型、无规型和均聚型的聚合物)、乙烯·丙烯·(非共轭二烯)共聚物、乙烯·丁烯-1·(非共轭二烯)共聚物、聚氨酯橡胶、丙烯酸酯橡胶、硅酮橡胶等,其中,优选聚丁二烯、丁二烯·苯乙烯共聚物、这些二烯系(共)聚合物的加氢物、乙烯·丙烯·(非共轭二烯)共聚物、丙烯酸酯橡胶及硅酮橡胶。它们能单独使用一种或二种以上
25 组合使用。

另外,使用硅酮橡胶时,若使用含有乙烯基的接枝交叉剂(例如,p-乙烯基苯基甲基二甲氧基硅烷、2-(p-乙烯基苯基)乙基甲基二甲氧基硅烷、2-(p-乙烯基苯基)乙烯基甲基二甲氧基硅烷等含有乙烯基的物质、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷等)0.01~10重量%共聚合的物质,能作为给予耐冲击性及滑动性优异的成型体的热塑性树脂组合物。
30

上述橡胶质聚合物(a)的平均粒径优选为80~800nm、更优选为

80~700nm。该平均粒径过小时，有耐冲击性降低的倾向，另一方面，过大时，流动性降低。另外，作为上述橡胶质聚合物(a)，使用平均粒径不同的两种以上的橡胶质聚合物时，能成为提供耐冲击性及流动性等物理性质平衡更优异的成型体的激光标记用热塑性树脂组合物。这种情况的平均粒径优选为 80~180nm 及 180~480nm，更优选 100~150nm 及 200~400nm。这样使用平均粒径不同的橡胶质聚合物时，两者的含有比率是，橡胶质聚合物全体为 100 重量%时，优选为(5~95)重量% / (95~5)重量%。

作为形成上述共聚树脂(A1)、并在上述橡胶质聚合物(a)的存在下进行聚合的乙烯基单体(b)，如果是含有(甲基)丙烯酸酯的物质就没有特别的限制。因此，作为上述乙烯基单体(b)，既可以只是一种或二种以上组合的(甲基)丙烯酸酯，也可以是一种或二种以上的(甲基)丙烯酸酯和其它的乙烯系单体组合而成的。优选为一种或二种以上的(甲基)丙烯酸酯和其它的乙烯系单体组合而成的物质。

作为上述(甲基)丙烯酸酯来说，例如列举如下：丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸己酯、丙烯酸辛酯、丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸环己酯、丙烯酸苯酯等丙烯酸酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸 sec-丁酯、甲基丙烯酸 t-丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸戊酯、甲基丙烯酸己酯、甲基丙烯酸辛酯、甲基丙烯酸 2-乙基己酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸十二烷酯、甲基丙烯酸十八烷酯、甲基丙烯酸苯酯、甲基丙烯酸苄酯等甲基丙烯酸酯。其中优选为甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸丁酯。更优选为甲基丙烯酸甲酯。另外，它们可单独使用一种或二种以上组合使用。

作为上述乙烯基单体(b)所能使用的其它乙烯系单体，列举如下：芳香族乙烯化合物、氰化乙烯化合物、马来酰亚胺系化合物、而且具有环氧基、羟基、羧酸基、氨基、酰胺基、噁唑啉基等官能基的乙烯系单体等。

作为上述芳香族乙烯化合物，列举如下：苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、o-甲基苯乙烯、p-甲基苯乙烯、乙基苯乙烯、乙烯基甲苯、乙烯基二甲苯、甲基- α -甲基苯乙烯、t-丁基苯乙烯、二乙烯基苯、1,1-二苯基苯乙

烯、N,N-二乙基-p-氨基甲基苯乙烯、N,N-二乙基-p-氨基乙基苯乙烯、乙烯基萘、乙烯基吡啶、一氯代苯乙烯、二氯代苯乙烯等氯化苯乙烯、一溴代苯乙烯、二溴代苯乙烯等溴化苯乙烯、一氟代苯乙烯等。其中，优选为苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、p-甲基苯乙烯。另外，它们可单独使用
5 一种或二种以上组合使用。

作为上述氰化乙烯化合物，可列举出丙烯腈、甲基丙烯腈等。其中优选为丙烯腈。另外，它们可单独使用一种或二种以上组合使用。

作为马来酰亚胺系化合物，列举如下：马来酰亚胺、N-甲基马来酰亚胺、N-丁基马来酰亚胺、N-苯基马来酰亚胺、N-(2-甲基苯基)马来
10 酰亚胺、N-(4-羟基苯基)马来酰亚胺、N-环己基马来酰亚胺、 α,β -不饱和二羧酸的酰亚胺化合物。其中，优选为 N-苯基马来酰亚胺、N-环己基马来酰亚胺。另外，它们能单独使用一种或二种以上组合使用。另外，作为导入马来酰亚胺系化合物的其它方法，例如可以是使无水马来酸进行共聚反应、然后酰亚胺化的方法。

15 作为具有上述官能基的乙烯系单体，列举如下：甲基丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸 2-羟乙酯、丙烯酸 2-羟乙酯、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酰胺、乙烯基噁唑啉等。通过使含有这些官能基的乙烯基单体进行共聚，可提高与其它的热塑性树脂的界面贴合性(相溶性)。

20 作为上述其它的乙烯系单体，可以只是芳香族乙烯基化合物，但优选为选自芳香族乙烯基化合物、氰化乙烯基化合物及马来酰亚胺系化合物中的至少二种。另外，更优选为芳香族乙烯基化合物和、氰化乙烯基化合物和 / 或马来酰亚胺系化合物的组合。

为了形成上述共聚树脂(A1)所使用的(甲基)丙烯酸酯的使用量，假定乙烯系单体(b)的全量为 100 重量%，优选为 25~60 重量%，再优选为 26~55 重量%、更优选为 28~45 重量%、特别优选为 31~41 重量%。另外，残余部分为除(甲基)丙烯酸酯以外的其它乙烯系单体。若(甲基)丙烯酸酯的使用量过多时，所得到的成型体的耐热性、耐冲击性差。另一方面，其使用量过少时，有激光标记发色性、耐冲击性差的倾向。

30 作为除(甲基)丙烯酸酯以外的其它乙烯系单体，使用芳香族乙烯基化合物时的使用量，假定乙烯系单体(b)的全量为 100 重量%，优选为

5~75 重量%、更优选为 10~68 重量%。若处于该范围内时，成型加工性和耐冲击性的物理性质平衡优异。

另外，作为除(甲基)丙烯酸酯以外的其它乙烯系单体，使用氰化乙烯基化合物时的使用量，假定乙烯系单体(b)的全量为 100 重量%，优选为 1~40 重量%、更优选为 5~35 重量%。若处于该范围内时，成型加工性和耐冲击性的物理性质平衡优异。

作为除(甲基)丙烯酸酯以外的其它乙烯系单体，使用马来酰亚胺系化合物时的使用量，假定乙烯系单体(b)的全量为 100 重量%，优选为 1~30 重量%、再优选为 5~25 重量%、更优选为 5~20 重量%。若马来酰亚胺系化合物的使用量过少时，耐热性提高效果缺乏，另一方面，若过多时，有损于耐冲击性。

另外，使用具有官能基的乙烯系单体时的使用量，假定乙烯系单体(b)的全量为 100 重量%，优选为 0.1~15 重量%、再优选为 0.5~12 重量%、更优选为 1~10 重量%。具有上述官能基的乙烯系单体的使用量不足 0.1 时，认为不会提高相溶性，另一方面，若超过 15 重量%时，耐冲击性差。

本发明的上述共聚树脂(A1)，可单独使用一种或二种以上组合使用。

作为制造上述共聚树脂(A1)的方法，列举如下：乳化聚合，溶液聚合，本体聚合及悬浊聚合。其中，优选乳化聚合、溶液聚合。

在利用乳化聚合进行制造时，使用聚合引发剂、链转移剂、乳化剂及水。而且，所使用的橡胶质聚合物(a)及乙烯系单体(b)，在上述橡胶质聚合物(a)全量的存在下，既可以将上述乙烯系单体(b)一起添加进行聚合，也可以分批或连续添加进行聚合。另外，也可以利用将它们组合的方法进行聚合。而且，也可以将上述橡胶质聚合物(a)的全量或一部分在聚合中添加进行聚合。

作为聚合引发剂，例如列举如下：氢过氧化枯烯、氢过氧化二异丙基苯、过硫酸钾、偶氮双异丁腈、苯甲酰过氧化物、月桂酰过氧化物、过氧化月桂酸 t-丁酯、过氧化单碳酸 t-丁酯等。

作为链转移剂，例如列举如下：辛基硫醇、n-十二烷基硫醇、t-十二烷基硫醇、n-己基硫醇、四乙基秋兰姆硫醚、丙烯醛、2-甲基丙烯醛、

烯丙醇、2-乙基己基硫甘醇等。

作为乳化聚合时所使用的乳化剂，例如列举如下：高级醇的硫酸酯、十二烷基苯磺酸钠等烷基苯磺酸盐、月桂基硫酸钠等脂肪族磺酸盐、高级脂肪族羧酸盐、松香酸盐、磷酸系等阴离子表面活性剂。

- 5 在乳化聚合中，通常是通过凝固剂进行凝固，并将所得到的粉末水洗后，再进行干燥，由此得到橡胶强化乙烯系树脂的粉末。作为该凝固剂来说，可使用氯化钙、硫酸镁、氯化镁等无机盐或硫酸、盐酸等酸。在这些凝固剂中，优选硫酸。

- 在上述橡胶质聚合物(a)的存在下，使上述乙烯系单体(b)进行聚合
10 所得到的上述共聚树脂(A1)中，含有上述乙烯系单体(b)接枝于橡胶质聚合物(a)上的共聚物和上述乙烯系单体(b)没有接枝于橡胶质聚合物(a)上的未接枝成分[上述乙烯系单体(b)的(共)聚合物]。

- 另外，作为本发明的上述橡胶强化热塑性树脂[A]来说，除了上述共聚树脂(A1)以外，也可以是该共聚树脂(A1)和使乙烯系单体的至少一
15 种进行(共)聚合而得到的(共)聚合物(A2)的混合物。形成上述(共)聚合物(A2)的乙烯系单体，可以使用为了形成上述共聚树脂(A1)而例示的单体，并且可单独使用一种或二种以上组合使用。而且，不含具有环氧基的单体。即，上述(共)聚合物(A2)不含具有环氧基的聚合物。另外，上述(共)聚合物(A2)可以是单一组成的(共)聚合物，也可以是组成不同的
20 的二种以上的(共)聚合物的混合物。

作为制造上述(共)聚合物(A2)的聚合方法，可列举出乳化聚合及溶液聚合等。在制造上述橡胶强化乙烯系树脂(A1)的方法中，除了不用上述橡胶质聚合物(a)以外，可用同样的方法进行制造。

- 在上述橡胶强化热塑性树脂[A]是上述共聚树脂(A1)与上述(共)聚
25 合物(A2)的混合物时，就含有比率(A1)/(A2)来说，配合成混合物中的橡胶质聚合物(a)的含量为5~40重量%。优选橡胶质聚合物(a)的含量为5~35重量%，更优选10~30重量%。

- 相对于橡胶强化热塑性树脂[A]全量、即、构成橡胶质聚合物(a)和上述共聚树脂(A1)及根据需要使用的(共)聚合物(A2)的单体单元全量
30 合计为100重量%，上述橡胶强化热塑性树脂[A]中所含有的橡胶质聚合物(a)的量为5~40重量%、更优选为5~35重量%、特别优选为10~

30 重量%。上述橡胶质聚合物(a)的含量不足 5 重量%时,得到的成型体的耐冲击性差,另一方面,超过 40 重量%时,成型加工性、成型体的外观、耐热性差。

另外,由构成上述橡胶强化热塑性树脂[A]的乙烯系单体等制成的
5 单体单元的含量,假定橡胶强化热塑性树脂[A]全量为 100 重量%时,(甲基)丙烯酸酯单元(b1)的含量为 25~60 重量%、再优选为 28~55 重量%、更优选为 30~45 重量%、特别优选为 32~41 重量%。上述(甲基)丙烯酸酯单元(b1)的含量不足 25 重量%时,耐冲击性、激光标记发色性差,另一方面,超过 60 重量%时,耐热性、耐冲击性差。

10 另外,除了(甲基)丙烯酸酯单元(b1)以外的单体单元(b2)的含量为 0~70 重量%,再优选为 0~62 重量%,特别优选为 5~50 重量%。上述单体单元(b2)的含量超过 70 重量%时,激光标记发色性差。

对上述橡胶强化热塑性树脂[A]中的橡胶质聚合物(a)的乙烯系单体(b)的接枝率,优选为 10~150%,再优选 15~120%,特别优选 20~
15 90%。接枝率不足 10%时,所得到的成型体有可能外观不好,耐冲击性降低。另一方面,超过 150%时,成型加工性差。而且,在下述实施例中叙述接枝率的测定方法。

上述橡胶强化热塑性树脂[A]的丁酮可溶物的极限粘度 $[\eta]$ (丁酮中、30℃下测定)优选为 0.1~1.0dl/g,更优选为 0.2~0.9dl/g,特别优选为 0.3~0.7dl/g。通过成为该范围,成型加工性(流动性)优异、
20 所得到的成型体的耐冲击性也优异。

再者,在使上述共聚树脂(A1)等进行聚合时,通过改变聚合引发剂、链转移剂、乳化剂、溶剂等的种类或量、以及聚合时间、聚合温度、单体成分的浓度等,可以容易地控制上述接枝率(%)和极限粘度 $[\eta]$ 。

25 本发明的橡胶强化热塑性树脂[A],可单独使用一种或二种以上组合使用。以下可举出上述橡胶强化热塑性树脂[A]的例子。

(1)在橡胶质聚合物的存在下,使(甲基)丙烯酸酯进行聚合而制得的橡胶强化树脂;

(2)在橡胶质聚合物的存在下,使(甲基)丙烯酸酯进行聚合而制得的
30 橡胶强化树脂和(甲基)丙烯酸酯·苯乙烯·丙烯腈三元共聚物的混合物;

(3)在橡胶质聚合物的存在下,使(甲基)丙烯酸酯进行聚合而制得的

橡胶强化树脂和丙烯腈·苯乙烯树脂(AS树脂)的混合物;

(4)在橡胶质聚合物的存在下,使(甲基)丙烯酸酯进行聚合而制得的橡胶强化树脂和苯乙烯·环己基马来酰亚胺·丙烯腈·(甲基)丙烯酸酯四元共聚物。

- 5 而且,作为橡胶强化热塑性树脂[A],在成为上述(3)的组成时,AS树脂中的丙烯腈的量优选为20~45重量%,再优选为25~43重量%,特别优选为26~40重量%。若在上述范围内时,赋予所得到的成型体耐药品性。

在本发明中,作为[B]成分,使用含环氧基聚合物(B-1)或平均粒径
10 为0.05~150 μ m的颗粒(B-2)、或者含环氧基聚合物(B-1)和平均粒径为0.05~150 μ m的颗粒(B-2)两者。

作为上述含环氧基聚合物(B-1),没有特别限制,例如列举如下:
2,2-双(羟甲基)-1-丁醇的1,2-环氧基-4-乙烯基环己烷加聚物(聚合度为1~700)的环氧化物、乙烯基环己烯二氧化物、环氧乙烷、环氧丙烷、
15 1,2-丁烯氧化物、2,3-环氧基-1-丙醇、2,3-环氧基丙醛、苯基缩水甘油醚、间苯二酚二缩水甘油醚、生物木聚糖(バイオキシラン)、氯甲代氧丙环、氧桥氯甲桥萘、异狄氏剂(エンドリン)、七氯环氧化物、1,1-亚甲基二氧化双(2-氯乙烷)·1,2,3-三氯丙烷·聚硫化钠缩聚物(末端巯基)和4,4'-异亚丙基二酚·1-氯-2,3-环氧丙烷加聚物(末端2,3-环氧丙烷
20 基)的加聚反应生成物、1,6-双(2,3-环氧丙氧基)萘、3-(2-氨基乙基氨基)丙基三甲氧基(或氯)硅烷·二甲氧基(或氯)二甲基硅烷·二甲氧基(或氯)二苯基硅烷·三甲氧基(或氯)乙基硅烷·三甲氧基(或氯)苯基硅烷的缩聚物或水解生成物的缩聚物和甲基丙烯酸2,3-环氧丙酯的反应生成物、 α -2,3-环氧丙氧基苯基- ω -氢化聚($n=1\sim7$)2-[(2,3-环氧丙氧基)苯亚甲
25 基-2,3-环氧丙氧基亚苯基}、环氧己烯氧化物、3,4-环氧基-1-丁烯、3-溴-1,2-环氧丙烷、3,3,3-三氟-1,2-环氧丙烷、3,4-环氧基-6-甲基环己基甲基-3,4-环氧基-6-甲基环己烯羧酸酯、油酸缩水甘油酯、9,10-环氧硬脂酸(顺式)(1RS,2SR,4SR)-1,4-环氧-p-萘-2-基-2-甲基苄基醚、1,1-联二
30 苯-4,4'-二醇·1-氯-2,3-环氧丙烷缩聚物、苯乙烯共聚环氧树脂、缩水甘油基·苯乙烯共聚树脂、甲基丙烯酸共聚环氧树脂、甲基丙烯酸缩水甘油酯·苯乙烯共聚环氧树脂、甲基丙烯酸缩水甘油酯·苯乙烯·丙

烯腈共聚环氧树脂等。其中,优选苯乙烯共聚环氧树脂、甲基丙烯酸缩水甘油酯·苯乙烯共聚环氧树脂、甲基丙烯酸缩水甘油酯·苯乙烯·丙烯腈共聚环氧树脂等含有环氧基不饱和化合物和乙烯系单体的共聚物。另外,它们可单独使用一种或二种以上组合使用。另外,作为含有环氧基不饱和化合物,列举如下:丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、烯丙基缩水甘油醚等。作为乙烯系单体,列举如下:芳香族乙烯基化合物、氰化乙烯基化合物、(甲基)丙烯酸酯、马来酰亚胺系化合物等。就作为在上述优选的含有环氧基聚合物说明的含有环氧基不饱和化合物和乙烯系单体的共聚物来说,更优选含有环氧基化合物和(甲基)丙烯酸酯的共聚物、含有环氧基化合物和芳香族乙烯基化合物、氰化乙烯基化合物的共聚物。

由构成上述含环氧基聚合物(B-1)的含有环氧基不饱和化合物构成的单体单元含量优选为3~70重量%、更优选为5~60重量%。在该范围内时,达到了本发明的目的的效果。

上述含环氧基聚合物(B-1)的极限粘度 $[\eta]$ (丁酮中、30℃下测定)优选为0.1~1dl/g、更优选为0.15~0.8dl/g。

上述颗粒(B-2)的平均粒径如果为0.05~150 μm ,则对其构成成分没有特别的限制。优选组合物的成型加工时能维持颗粒的形状者。另外,在成型体中,优选通过激光照射难以分解、能维持颗粒形状者。而且,颗粒形状也可以不是完全的球形,这时,长轴长和短轴长的平均值在上述范围也可以。作为上述粒子(B-2)来说,列举出无机系颗粒、有机系颗粒及无机-有机复合颗粒等。

作为无机系颗粒来说,列举如下:磷酸钙、碳酸钙、二氧化硅、氧化铝、滑石、二氧化钛、氧化镁、硫酸钡或以这些物质为主要成分的化合物。作为有机系颗粒来说,列举如下:聚苯乙烯系交联颗粒、二乙烯基苯系交联颗粒、聚甲基丙烯酸甲酯系颗粒、苯乙烯·甲基丙烯酸甲酯系交联颗粒、高级脂肪酸的无机盐等。另外,作为无机-有机复合颗粒来说,列举如下:二氧化硅、氧化铝等无机物质向聚合物内部分散的颗粒、使聚合物表面吸附二氧化硅等微颗粒而成的颗粒等。

上述例示的颗粒能单独使用一种或二种以上组合使用。

上述主要成分的含量优选为50质量%以上,更优选为60质量%以

上。

而且, 作为上述颗粒(B-2)来说, 不限于上述例示的成分, 通过以下所示的添加剂的成分, 也能达到本发明的目的。

另外, 对本发明的热塑性树脂组合物进行成型时, 通过加热, 能
5 使之含有形成具有上述平均粒径的微颗粒的成分。例如, 硅油、热固性聚合物颗粒等。作为硅油来说, 没有特别的限制, 例如可举出, 二甲基硅油、甲基苯基硅油、甲基氢化二烯硅油、改性硅油等。分子量等没有特别限制。

此时形成的颗粒优选软化点为 100℃ 以上。而且, 激光标记时, 通
10 过照射的激光, 也可以使之含有形成微颗粒的成分。

颗粒(B-2)的平均粒径为 0.05~150μm、优选为 0.1~100μm、再优选为 0.2~70μm、更优选为 0.25~60μm。粒径过小时, 有激光标记耐久性差的倾向, 另一方面, 过大时, 有耐冲击性差的倾向。

如上述所示, 作为颗粒(B-2)来说, 可含有由二种以上不同的成分
15 构成者。这时, 全体的平均粒径优选在上述范围内, 特别优选各一种的颗粒分别具有上述平均粒径。

上述含环氧基聚合物(B-1)的含量, 相对于橡胶强化热塑性树脂
[A]100 质量份, 优选为 0.1~10 质量份、再优选为 0.3~8 质量份、更
优选为 0.5~7 质量份。该聚合物(B-1)的含量过少时, 有本发明的效果、
20 特别是激光标记耐久性差的倾向, 另一方面, 过多时, 有本发明的效果、特别是成型性、成型体的外观、耐用冲击性差的倾向。

颗粒(B-2)的含量, 相对于橡胶强化热塑性树脂[A]100 质量份, 优
选为 0.1~10 质量份、再优选为 0.3~8 质量份、更优选为 0.5~7 质
量份。该颗粒(B-2)的含量过少时, 有激光标记耐久性差的倾向, 另一
25 方面, 过多时, 有耐冲击性差的倾向。

相对于用波长-反射率曲线表示的 400~700nm 的波长的全部区域,
若上述黑色物质[C]的反射率为 10%以下、优选为 5%以下, 对染料、
颜料等没有特别限制。即, 优选吸收该 400~700nm 的全部区域的波长的
光的物质, 作为其例子列举如下: 炭黑、黑色氧化铁、钛黑、石墨
30 等。这些物质能单独使用一种或二种以上组合使用。

作为上述碳黑, 列举如下: 乙炔黑、槽法炭黑、炉黑、导电碳黑

等。上述炭黑的粒径，优选为 10~80nm、更优选为 12~40nm。粒径越小，在树脂中的分散性越好、激光标记发色性也越好。另外，上述炭黑的优选的比表面积为 $20\sim 1,500\text{m}^2/\text{g}$ 。另外，优选的吸油量为 $35\sim 300\text{ml}/100\text{g}$ ，优选的 pH 为 2~10。

5 上述黑色氧化铁通常是用 Fe_3O_4 或 $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ 表示的铁的氧化物。上述黑色氧化铁的粒径，优选为 $0.3\sim 0.8\mu\text{m}$ 、更优选为 $0.4\sim 0.6\mu\text{m}$ 。另外，其形状可使用球状、立方状、针状等任何一种，优选使用立方状。

上述钛黑是通过还原二氧化钛而得到的化合物。钛黑的粒径优选
10 为 $0.1\sim 60\mu\text{m}$ 、更优选为 $1\sim 20\mu\text{m}$ 。

在上述橡胶强化热塑性树脂[A]及含环氧基聚合物(B-1)的合计量、即、聚合物全体设为 100 重量份时，黑色物质[C]的含量，优选为 0.01~5 质量份、再优选为 0.02~3 质量份、更优选为 0.03~2 质量份、特别
15 优选为 0.05~1 质量份。该黑色物质[C]的含量过少时，激光标记发色性差，另一方面，过多时，激光标记发色性差、成型体的耐冲击性差。

本发明的激光标记用热塑性树脂组合中还可以含有熔点为 $150\sim 300^\circ\text{C}$ 的热塑性树脂[D]。而且，该热塑性树脂[D]不含上述橡胶强化热塑性树脂[A]及含环氧基聚合物(B-1)。通过含有热塑性树脂[D]，可提高激光标记的耐久识别性。

20 另外，通过熔点是上述温度范围，上述成分[A]、[B]及[C]可容易地进行合金化。另外，优选的熔点为 $180\sim 280^\circ\text{C}$ 、更优选为 $200\sim 240^\circ\text{C}$ 。

作为上述热塑性树脂[D]来说，没有特别的限制，例如列举出，聚酯系树脂、聚缩醛树脂、PE、PP 等聚烯烃系树脂等。其中，优选聚酯
25 系树脂。另外，它们可单独使用一种或二种以上组合使用。

作为上述聚酯树脂的例子，例如列举如下：聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯或含有由不同的二元醇、二羧酸等构成的单元的聚合物等。

上述聚对苯二甲酸乙二醇酯所代表的物质是由 80 摩尔%以上的对
30 苯二甲酸乙二醇酯单元构成的。对苯二甲酸乙二醇酯单元不足 80 摩尔%时，有成型体的机械特性、特别是耐冲击性差的倾向。

作为乙二醇以外的原料成分,列举如下:1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,10-癸二醇、新戊醇、二甘醇、1,1-二羟甲基环己烷、1,4及1,3-二羟甲基环己烷、2,2-双(4- β -羟基乙氧苯基)丙烷、双(4- β -羟基乙氧苯基)磺酸等。

5 作为除对苯二甲酸酯以外的原料成分,列举如下:间苯二甲酸、萘二羧酸、二苯基二羧酸、二苯氧基乙烷二羧酸、二苯基醚二羧酸、二苯基砜二羧酸等芳香族二羧酸、六氢化对苯二甲酸、六氢化间苯二甲酸等的脂环族二羧酸、己二酸、癸二酸、壬二酸等脂肪族二羧酸、p- β -羟基乙氧基安息香酸等含氧酸等。

10 上述聚对苯二甲酸乙二醇酯优选重复单元 97 摩尔%以上的对苯二甲酸乙二醇酯。

另外,上述聚对苯二甲酸乙二醇酯中通常含有在其制造时使用的催化剂带来的锰、镁、钴、锌、铈、锆、钛等金属元素、稳定剂带来的磷元素等。作为本发明的激光标记用热塑性树脂组合物所使用的聚对苯二甲酸乙二醇酯来说,考虑到所得到的成型体的色调或热稳定性,15 优选使用作为缩聚催化剂的铈或锆而得到的聚对苯二甲酸乙二醇酯。

上述聚对苯二甲酸乙二醇酯的固有粘度通常为 0.60~1.30dl/g、优选为 0.65~1.10dl/g。固有粘度不足 0.60dl/g 时,存在所得到的成型体的机械性质、特别是耐冲击性差的倾向。另一方面,固有粘度20 超过 1.30dl/g 时,有加工性差的倾向。

上述聚对苯二甲酸丁二醇酯是含有 1,4-丁二醇和对苯二甲酸或其衍生物缩聚而得到的对苯二甲酸丁二醇酯单元的聚合物,也可以是用其它的能共聚的单体成分置换对苯二甲酸或 1,4-丁二醇的各自的一部分而得到的聚合物。作为这样的能共聚的单体成分、酸成分,列举如下:25 间苯二羧酸、4,4'-二苯氧基乙二羧酸、己二酸、癸二酸、环己烷二羧酸等二羧酸等。另外,作为二醇成分,列举如下:乙二醇、1,3-丙二醇、1,6-己二醇、聚乙二醇、聚丙二醇、聚丁二醇、聚乙二醇和聚丙二醇的共聚醇等。但是,由这样的能共聚的单体成分构成的单体单元的比率优选相对于聚合物全体不足 30 摩尔%。

30 作为本发明的激光标记用热塑性树脂组合物所使用的聚对苯二甲酸丁二醇酯来说,在苯酚/四氯乙烷的 1/1(重量比)的混合溶剂中、

30℃下测定的固有粘度优选为0.5~1.3dl/g,更优选为0.6~0.8dl/g。

上述聚萘二甲酸乙二醇酯优选为重复单元80摩尔%以上的萘二甲酸乙二醇酯。萘二甲酸乙二醇酯单元不足80摩尔%时,成型体的机械特性、特别是耐冲击性差。

- 5 上述聚萘二甲酸乙二醇是以2,6-萘二羧酸或其烷基(碳原子数1~4左右)酯为主要成分的二羧酸和以乙二醇为主要成分的二醇的缩聚物。

作为除了2,6-萘二羧酸及其烷基酯以外的二羧酸,列举如下:邻苯二甲酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸、4,4-二苯基二羧酸、4,4-二苯氧基乙烷二羧酸、4,4-二苯基醚二羧酸、4,4-二苯磺基二羧酸等芳香族
10 二羧酸、六氢化对苯二甲酸、六氢化间苯二甲酸等脂环式二羧酸、丙二酸、丁二酸、己二酸、壬二酸、癸二酸等脂肪族二羧酸等。

另外,除乙二醇以外的二醇,列举如下:丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,10-癸二醇、新戊醇、二乙二醇等脂肪族二醇、1,1-二羟甲基环己烷、1,4-二羟甲基环己烷等脂环式二醇、
15 4,4-二羟基联二苯、2,2-双(4-羟基苯基)丙烷、2,2-双(4-β-羟基乙氧苯基)丙烷、双(4-羟基苯基)磺酸、双(4-β-羟基乙氧苯基)磺酸等芳香族二醇等。

而且,也可以是使p-羟基苯甲酸、p-β-羟基乙氧基苯甲酸等羟基羧酸或烷氧基羧酸等进行共聚而得的物质。

- 20 上述聚萘二甲酸乙二醇酯,例如通过上述方法制造。即,含有2,6-萘二羧酸或以其烷基酯为主要成分的二羧酸和以乙二醇为主要成分的二醇等的原料,通过通常方法,在酯化催化剂或锰等金属化合物等酯交换催化剂存在下,温度为200~280℃、压力为1~3kg/cm²,进行酯化反应或酯交换反应。然后,成为双(β-羟乙基)萘二羧酸酯和/或其低聚物,之后,在钴、铈等金属化合物等缩聚催化剂及磷酸等磷化合物等稳定剂存在下,温度为250~300℃、压力为500~0.1mmHg下进行熔融缩聚。接着,通过熔融缩聚得到的聚合物通常在120~200℃下加热1分钟以上,进行预结晶化,然后,在氮等不活泼气体环境下,在温度为190~230℃、压力为1kg/cm²~10mmHg下进行1~50小时的固体聚合反应,得到聚萘二甲酸乙二醇酯。
30

本发明的激光标记用热塑性树脂组合物,在除了上述橡胶强化热

塑性树脂[A]、含环氧基聚合物(B-1)、黑色物质[C]以外、还含有上述热塑性树脂[D]时,各成分的优选含量用下述计算式规定:

$$[A] + (B-1) + [D] = 100(\text{重量}\%)$$

$$0 < (B-1) \leq 10(\text{重量}\%)$$

5 $0 < [D] \leq 10(\text{重量}\%)$

$$0.01 < [C] / ([A] + (B-1) + [D]) \leq 5$$

即,橡胶强化热塑性树脂[A]、含环氧基聚合物(B-1)及热塑性树脂[D]合计为 100 重量份时,橡胶强化热塑性树脂[A]的含量,优选为 80 重量份以上不足 100 重量份、再优选为 87~98.9 重量份、更优选为 90~
10 96.7 重量份,另外,含环氧基聚合物(B-1)的含量,优选为超过 0 重量份 10 重量份以下、再优选为 0.1~8 重量份、更优选为 0.3~6 重量份。而且,热塑性树脂[D]的含量,优选为超过 0 重量份 10 重量份以下,再优选为 0.3~8 重量份、更优选为 0.5~7 重量份。上述含环氧基聚合物(B-1)的含量过少时,有激光标记的耐久识别性差的倾向,另一方面,
15 过多时,有成型体外观差的倾向。另外,上述热塑性树脂[D]的含量过少时,有耐久识别性降低的倾向,另一方面,过多时,有耐热性降低的倾向。

另外,在橡胶强化热塑性树脂[A]、含环氧基聚合物(B-1)及热塑性树脂[D]合计为 100 重量份时,含有热塑性树脂[D]时的黑色物质[C]的
20 含量优选为 0.01~5 重量份、再优选为 0.02~5 重量份、更优选为 0.03~2 重量份、特别优选为 0.05~1 重量份。上述黑色物质[C]的含量过少时,激光标记发色性差另一方面,过多时,激光标记发色性差、成型体的耐冲击性差。

根据目的、用途,可以使本发明的激光标记用热塑性树脂组合物
25 中含有各种添加剂,例如,着色剂、填充剂、耐气候剂、防带电剂、阻燃剂、阻燃助剂、防氧化剂、可塑剂、润滑剂、偶合剂、硅油等。

上述着色剂是激光照射时为了使激光标记有彩色发色而使用的物质,染料、颜料等能单独使用一种或二种以上组合使用。上述着色剂在用波长-反射率曲线表示的 400~700nm 的波长区域内,部分的反射
30 率为 40%以上的区域,优选具有 50%以上区域的物质。适宜地选择这些染料、有机颜料,可明亮色彩发色的红、黄、蓝、绿、紫等彩色。

作为上述染料，列举如下：亚硝基系染料、硝基系染料、偶氮系染料、茈偶氮系染料、咪唑酮(ケトイミン)系染料、三苯甲烷系染料、咕吨系染料、吡啶系染料、喹啉系染料、甲川系染料、噻唑系染料、吲达胺系染料、吡嗪系染料、噁嗪系染料、噻嗪系染料、硫化系染料、
5 氨基酮系染料、蒽醌系染料、酞系染料等。

作为这些染料的具体例，列举如下：染料绿(Mordant Green)4、分散黄(Disperse Yellow)14、分散黄(Disperse Yellow)31、酸性黄(Acid Yellow)2、直接黄(Direct Yellow)59、基本黄(Basic Yellow)2、基本橘黄(Basic Orang)23、直接橘黄(Direct Orang)71、直接红(Direct Red)28、
10 性红(Acid Red)52、溶剂蓝(Solvent Blue)22、酸性蓝(Acid Blue)59、染料蓝(Mordant Blue)10、酸性蓝(Acid Blue)45、染缸蓝(Vat Blue)41、甲苯胺褐红、永久红 AG、汉撒黄 G、汉撒黄 10G、联苯胺橙 2G 等。

另外，在上述颜料之中，作为有机颜料来说，列举如下：单偶氮系、缩合偶氮系、双偶氮系、蒽醌系、异吲哚满-1-酮系、杂环系、迫位酮(ペリノン)系、偶氮甲碱系、喹吡啶酮系、茈系、二噁嗪系、酞菁系等。另外，可优选使用配位的金属的有机颜料，该金属列举如下：
15 钙、镍、铁、钡、钠、铜、钼、钴、锰、锌、钛、镁、钾等。具体地说，该有机颜料列举如下：润湿红(ウォッチングレッド)(Ca)、绿光金黄色重氮系颜料(Ni)、颜料绿 B(Fe)、颜料猩红 3B(Ba)、不褪淡蓝(Ba)、
20 酞菁绿(Fe)、酞菁蓝(Cu)、亮洋红 6B(Ca)、枣红 10B(Na)、立索尔红 R(Na)、色淀颜料 C(Ba)、色淀颜料 D(Ba)、亮猩红 G(Ca)、锰紫(Mn)、钴紫(Co)等。上述括号内是各有机颜料中含有的金属元素。

另外，上述颜料之中，作为无机颜料，列举如下：氧化钛、钛黄、氧化锌、硫化钡、硫化锌、氧化铁、复合氧化物系颜料、群青、钴蓝
25 等。

上述染料及颜料可分别单独使用一种或二种以上组合使用。

上述橡胶强化热塑性树脂[A]、含环氧基聚合物(B-1)及热塑性树脂[D]合计为 100 重量份，相对于此，上述着色剂的配合量优选为 0.01~5 重量份、再优选为 0.05~2 重量份、更优选为 0.1~1 重量份。

30 作为上述填充剂，列举如下：玻璃纤维、碳纤维、玻璃珠、硅灰石、岩石填料(ロックフィラー)、碳酸钙、滑石、云母、玻璃薄片、柔

顺的纤维、硫酸钡、二硫化钼、氧化镁、氧化锌晶须、钛酸钙晶须等。它们可单独使用一种或二种以上组合使用。通过配合上述填充剂，使用本发明激光标记用热塑性树脂组合物而得到成型体，能赋予该成型体刚性、耐热性(高热变形温度)等。

- 5 上述玻璃纤维、碳纤维等的优选的大小是，纤维直径为 6~20 μm ，纤维长度为 30 μm 以上。另外，上述填充剂之中，通过配合滑石、碳酸钙，可以赋予成型体消光性。

- 上述填充剂的配合量，相对于上述橡胶强化热塑性树脂[A]、含环氧基聚合物(B-1)及热塑性树脂[D]的合计 100 重量份，优选为 1~50 质量份、再优选为 2~30 质量份。上述填充剂的配合量过多时，有可能损害激光标记性。

- 作为上述耐气候剂，列举如下：有机磷系化合物、有机硫磺系化合物、含有羟基的有机化合物等。它们可单独使用一种或二种以上组合使用。在上述橡胶强化热塑性树脂[A]、含环氧基聚合物(B-1)及热塑性树脂[D]的合计量即聚合物全体为 100 重量份时，上述耐气候剂的配合量，优选为 0.1~10 重量份、再优选为 0.5~5 重量份。

- 另外，作为上述防带电剂，列举出聚醚、具有烷基的磺酸盐等。它们可单独使用一种或二种以上组合使用。在上述橡胶强化热塑性树脂[A]、含环氧基聚合物(B-1)及热塑性树脂[D]的合计量即聚合物全体为 100 重量份时，上述防带电剂的配合量，优选为 0.1~10 重量份、再优选为 0.5~5 重量份。

 作为上述阻燃剂，列举如下：卤素系阻燃剂、有机磷系阻燃剂、含氮化合物、金属的氢氧化物、铋化合物等。

- 作为上述卤素阻燃剂，列举如下：四溴双酚 A 的低聚物(末端可以仍是环氧基、或者、也可以用三溴苯酚、甲醇、乙醇等封闭环氧基)、溴化苯乙烯、五溴化苯乙烯、溴化聚碳酸酯的低聚物、四溴双酚 A、十溴二苯醚、氯化聚苯乙烯、脂肪族氯化化合物等。其中，优选四溴双酚 A 的低聚物，优选的分子量为 1,000~6,000。另外，构成卤素系阻燃剂的卤素是溴时，优选的溴素浓度为 30~65 重量%，更优选为 45~60 重量%。

 作为上述有机磷系阻燃剂，列举如下：三苯磷酸酯、三-二甲基苯

基磷酸酯、三羟甲基苯基磷酸酯、三-二甲基苯基硫代磷酸酯、对苯二酚双(二苯基磷酸酯)、间苯二酚双(二苯基磷酸酯)、间苯二酚双(二-二甲基苯基磷酸酯)、三苯基磷酸酯的低聚物等。其中,优选三苯基磷酸酯、三-二甲基苯基磷酸酯、间苯二酚双(二-二甲基苯基磷酸酯)。另外,有机磷系阻燃剂中的优选的磷浓度为4~30重量%、更优选为6~25重量%。

作为上述含氮化合物,列举如下:三聚氰胺、异氰酸酯的环化物等。另外,作为上述锑化合物,列举如下:三氧化锑、五氧化锑、胶态五氧化锑等。而且,作为金属的氢氧化物,列举如下:氢氧化镁、氢氧化铝等。

在上述橡胶强化热塑性树脂[A]、含环氧基聚合物(B-1)及热塑性树脂[D]的合计量即聚合物全体为100重量份时,上述阻燃剂的配合量,优选为1~50重量份、再优选为2~30重量份、特别优选为5~25重量份。阻燃剂的配合量不足1重量份时,阻燃剂的赋予效果不充分,另一方面,超过50重量份时,耐冲击性、激光标记性差。

根据所要求的性能、用途,本发明的激光标记用热塑性树脂组合物中可配合其它的热塑性树脂、热塑性弹性体、热固性树脂等。作为其例子,可含有下列物质:聚碳酸酯、聚乙烯、聚丙烯、聚酯、聚砜、聚醚砜、聚亚苯基硫醚、液晶聚合物、聚氟化亚乙烯、聚四氟乙烯、苯乙烯·乙酸亚乙烯酯共聚物、聚醚酯酰胺、聚酰胺弹性体、聚酰胺酰亚胺弹性体、聚酯弹性体等。它们可单独使用一种或二种以上组合使用。

上述例示的热塑性树脂之中,通过配合聚乙烯、聚丙烯、聚酰胺等,可赋予优异的激光标记发色性。在上述橡胶强化热塑性树脂[A]、含环氧基聚合物(B-1)及热塑性树脂[D]的合计量即聚合物全体为100重量份时,此时的这些聚合物的配合量,优选为1~50重量份、更优选为5~50重量份。

上述例示的热塑性树脂之中,通过配合聚酰胺弹性体、聚醚酯酰胺等,可赋予永久防带电性。在上述橡胶强化热塑性树脂[A]、含环氧基聚合物(B-1)及热塑性树脂[D]的合计量即聚合物全体为100重量份时,此时的这些聚合物的配合量,优选为0.1~30重量份、更优选为1~

20 重量份。

本发明的激光标记用热塑性树脂组合物是使用各种挤出机、班伯里混炼机、捏和机、辊、带送料装置的辗压机(フィーダールーダー)等,通过混炼各种成分而得到的。优选的制造方法是使用双螺杆挤出机的方法。混炼各种成分时,可以一起混炼也可以分几次添加混炼。

本发明的激光标记用热塑性树脂组合物是通过注射成型、薄片挤出、真空成型、异形挤出、发泡成型、喷射成型、压制成型、吹制成型等,可成型为 OA 制品、家电制品、车辆内装部件、车载用汽车驾驶导向等机器的壳、CD 自动演奏装置、MD 自动演奏装置等音响机器的壳、各种按钮、各种开关、各种壳、底壳、支架等各种成型体。

使用本发明的激光标记用热塑性树脂组合物而得到的成型体的、根据 ASTM D648 测定的热变形温度(HDT),优选为 87℃以上,更优选为 89℃以上,特别优选为 91℃以上。

另外,通过在上述制品的表面照射激光,能发色鲜明的白色或彩色。在此,作为激光来说,列举如下:He-Ne 激光、Ar 激光、CO₂ 激光、激光、激光等气体激光、YAG 激光等固体激光、半导体激光、色素激光等。其中,优选 CO₂ 激光、激光、YAG 激光。YAG 激光的波长为 1,054nm。

用激光标记而发色的印字部分比通过印刷而得到的物质耐气候性优异,而且,耐摩损耗性也优异,所以比印刷要实用的多。

对于使用本发明的激光标记用热塑性树脂组合物而得到的成型体在照射激光时发色的现象,其机理并不清楚,可认为如下。即,成型体含有的黑色物质,例如碳吸收激光,存在于照射部分的碳被气化。由此,照射部分中的黑色物质变无或变少。成型前的组合物不含着色剂时,激光的照射部分通常为白色。组合物中不含具有彩色的染料、颜料等时,因为不吸收激光,照射部分仍就那样存在,染料、颜料带来的彩色残存于照射部分而发色。

另外,就其它的机理来说,黑色物质吸收激光,光变换成热。发生的热,使成型体中所含有的(甲基)丙烯酸酯成分分解而发泡,因为发泡的部分与没有被激光照射的部分折射率不同,所以不能成为黑色,染料、颜料带来的彩色发色。

这样的发泡现象随着激光的波长、输出的不同其程度也不同，有时比未照射部分强。其高度通常为 $1\sim 100\mu\text{m}$ ，如果为 $10\sim 80\mu\text{m}$ ，激光标记发色、照射(印字)部分的识别更鲜明。另外，利用该发泡高度也能制造盲文用制品。另外，利用激光的照射，成型体的表层部分也产生发泡现象，发泡现象的深度为 $10\sim 200\mu\text{m}$ 。

本发明的激光标记用热塑性树脂组合物所含有的粒子(B-2)，通过激光照射而活跃时，位于通过发泡而形成的空隙的内部或内部表面。由此，活跃部分特别是表面层的密度的降低减轻，而且通过含有环氧基聚合物的硬度提高，也解决了这样的问题：由于敲击键盘造成白文字形成部分的表面被破坏而难以识别的问题。

就本发明的激光标记用热塑性树脂组合物来说，既可以赋予使用它而得到成型体优异的耐热性及耐冲击性，也可以通过激光的照射显现出鲜明且耐久识别性高的标记。特别是通过含有平均粒径为 $0.05\sim 150\mu\text{m}$ 的颗粒和 / 或含有环氧基聚合物，可以提供如上述那样的具有优异的标记的成型体。

实施例

以下，举出实施例更具体地详述本发明，就本发明来说，只要不超出其要旨就不限于下述列出的例子。另外，在下述的实施例及比较例中，“份”和“%”只要不特别指明就是指“重量份”和“重量%”。

另外，在下述的实施例及比较例中，使用的评价方法如下所述。

(1)橡胶质聚合物的平均粒径

用光散射方法测定乳液中分散颗粒的粒径。测定仪器是大冢电子(株)制的 LPA-3100，使用累积 70 次的累积量法。另外，树脂中的分散橡胶质聚合物颗粒的粒径仍表示预先在乳化状态下合成的乳液中的橡胶质聚合物颗粒的粒径，这已经确认。

(2)橡胶强化热塑性树脂[A]的接枝率

精确称取试样 1g，将其投入到丁酮中。之后，用振动机振动 2 小时，使游离的(共)聚合物溶解。接着，用离心分离机，在 15,000rpm 下离心分离该溶液 30 分钟，得到不溶物。之后，在 120°C 下真空干燥该不溶物 1 小时，并进行固化。用下述计算式算出接枝率。

设试样 1g 中的橡胶成分的重量为 $x(\text{g})$ ，设上述所得到的丁酮不溶

物的重量为 $y(g)$ ，通过下述的计算式求得上述的接枝率。

$$\text{接枝率}(\%) = \{(y-x) / x\} \times 100$$

(3)极限粘度

将上述中得到的可溶物溶解于丁酮中，在温度 30°C 下用乌伯娄德

5 型粘度计测定。单位为 dl / g 。

(4)固有粘度

在苯酚 / 四氯乙烷(重量比 1 / 1)的混合溶剂中于 30°C 下测定。

(5)成型体的外观评价

使用配合各成分而得到的组合物，利用注射成型机制作纵 40mm 、
10 横 100mm 、厚 2.5mm 的板状成型体，用目视评价其外观。判断标准如下。

○：良好

×：差(判断为外观上有问题)

(6)耐冲击性

15 将在上述(5)中得到的板状成型体作为测定试样，用杜邦冲击测定装置，将负荷 200gf 从高 40cm 落下，作出评价。

○：由于没有裂开，没有问题

×：裂开，存在有问题的可能性

(7)激光标记性的评价

20 使用カールバーゼル社制“レーザーマーカースターマーク 65W (YAG 激光)”在上述所得到的板状成型体的表面进行激光标记。通过照射，用目视法来判断发色部分的发色性、识别性及鲜明度。判断标准如下所示。

○：良好(呈现鲜明且识别性良好的印字发色)

25 △：识别性或鲜明度较差

×：不良(识别性或鲜明度差)

(8)激光标记处理面耐久试验评价

使用在上述中经激光标记的成型体，对实施标记处理的面(纵 30mm 、横 30mm)用 2kg 负荷反复进行 $1,000,000$ 次的打键试验，用目
30 视法判断实验后的外观评价。

○：良好

△：良好(实用上没问题)

×：差(判断为有鲜明度及识别性差的问题)

在下述的实施例及比较例中使用的原料如下所示。

[A]橡胶强化热塑性树脂：

- 5 (1)共聚树脂(A11)：用以下制造例 1 中所示的方法调制。
(2)共聚树脂(A12)：用以下制造例 2 中所示的方法调制。
(3)共聚树脂(A21)：使用苯乙烯・丙烯腈共聚物[聚合比为 75 / 25 (%)]。极限粘度为 0.5dl / g。

[B]成分(含环氧基聚合物(B-1))：

- 10 (1)B11：商品名“ブレンマーCP-50M”、日本油脂社制(软化点：100～110℃)
(2)B12：商品名“ブレンマーCP-50S”、日本油脂社制(软化点：110℃)
(3)B13：商品名“マーブルーフ G1005SA”、日本油脂社制(软化
15 点：130℃)
(4)B14：甲基丙烯酸缩水甘油酯・苯乙烯・丙烯腈共聚物[聚合比为 40 / 45 / 15(%)](极限粘度为 0.25dl / g)
(5)B15：甲基丙烯酸缩水甘油酯・甲基丙烯酸甲酯共聚物[聚合比为 40 / 60(%)](极限粘度为 0.24dl / g)
20 (6)B16：甲基丙烯酸缩水甘油酯・苯乙烯・丙烯腈共聚物[聚合比为 10 / 68 / 22(%)](极限粘度为 0.28dl / g)

[B]成分(颗粒(B-2))：

- (1)B21：丙烯酸酯系聚合物颗粒、商品名“ケミスノーMX-150”(平均粒径：1.5μm)、综研化学社制
25 (2)B22：丙烯酸酯系聚合物颗粒、商品名“ケミスノーMX-1000”(平均粒径：20.0μm)、综研化学社制
(3)B23：丙烯酸酯系聚合物颗粒、商品名“ケミスノーMX-90H”(平均粒径：160μm)、综研化学社制(本发明范围外的颗粒)
(4)B24：磷酸钙颗粒、商品名“HAP-08NP”(平均粒径：0.8μm)、
30 丸尾钙社制
(5)B25：碳酸钙颗粒、商品名“CUBE-18BHS”(平均粒径：1.8μm)、

丸尾钙社制

(6)B26: 硬脂酸钙颗粒、商品名“ニッサンエレクトール MC-2”
(平均粒径: 1.1 μ m)、日本油脂社制

(7)B27: 聚硅酮

5 [C]黑色物质: 使用炭黑。

[D]热塑性树脂:

使用三菱エンジニアリングプラスチックス社制的聚对苯二甲酸
丁二醇酯(商品名“ノバデュラン 5007” 熔点: 220℃)。

制造例 1(共聚合树脂(A11)的制造):

10 离子交换水 100 份、十二烷基苯磺酸钠 1.5 份、t-十二烷基硫醇 0.1
份、作为橡胶质聚合物的平均粒径为 280nm 的聚丁二烯 15 份(换算成
固含量)、苯乙烯 5 份、丙烯腈 5 份及甲基丙烯酸甲酯 10 份, 将上述物
质加入到具备有搅拌机的内部容积为 7 升的玻璃制烧瓶中, 边搅拌边
升温。温度达到 45℃时, 添加由乙二胺四乙酸钠 0.1 份、硫酸亚铁 0.003
15 份、甲醛化次硫酸钠·2 水合物 0.2 份和离子交换水 15 份构成的活性
剂水溶液以及二异丙苯氢过氧化物 0.1 份, 继续反应 1 小时。

然后, 将由离子交换水 50 份、十二烷基苯磺酸钠 1 份、t-十二烷
基硫醇 0.1 份、二异丙基苯氢过氧化物 0.2 份、苯乙烯 10 份、丙烯腈 5
份及甲基丙烯酸甲酯 50 份构成的增量聚合成分连续添加 3 小时, 继续
20 进行聚合反应。添加结束后, 再继续搅拌 1 小时, 然后, 添加 2,2-亚甲
基-双-(4-乙烯-6-t-丁基苯酚)0.2 份, 从烧瓶中取出反应生成物。用氯化
钙 2 份凝固反应生成物乳液, 将反应生成物很好地水洗后, 在 75℃下
干燥 24 小时, 得到共聚树脂(A1-①)的白色粉末。得到的树脂的组成是
25 丁二烯橡胶 / 苯乙烯 / 丙烯腈 / 甲基丙烯酸甲酯 = 15 / 15 / 10 /
60(%)。聚合转化率为 97%, 接枝率为 40%, 极限粘度为 0.55dl / g。

制造例 2(共聚树脂(A12)的制造):

使用平均粒径为 310nm 的聚丁二烯作为橡胶质聚合物, 做法同制
造例 1 一样, 得到具有丁二烯橡胶 / 苯乙烯 / 丙烯腈 = 40 / 42 / 18(%)
的组成的共聚树脂(A12)。接枝率为 50%, 极限粘度为 0.45dl / g。

30 实施例 1~34、参考例 1~4、比较例 1~7

用表 1 所示的配合处方混合成分[A]~[D], 使用单螺杆挤出机, 在

220~240℃的温度下进行熔融混炼，通过射出成型而得到评价用试验片。使用该评价用试验片进行上述的各种评价，其结果如表 1 所示。另外，实施例 24 及 34 在熔融混炼和 / 或注射成型时由离子变化为颗粒，这已经确认。该颗粒的平均直径为 0.5 μm 。

【表 1】

实施例		1	2	3	4	5	6	7	8
配合比率									
成分[A]	A11	40	40	40	40	40	40	40	40
	A12	35	35	35	35	35	35	25	25
	A21	-	-	-	-	-	-	10	10
成分[B]:(B-1)	B11	1.6	-	-	-	-	-	-	-
	B12	-	1.6	-	0.1	-	-	-	-
	B13	-	-	1.6	-	3	-	-	-
	B14	-	-	-	-	-	-	1.6	-
	B15	-	-	-	-	-	1.6	-	-
	B16	-	-	-	-	-	-	-	1.6
相对于成分[A]100重量份的(B-1)的量		2.1	2.1	2.1	0.1	4.0	2.1	2.1	2.1
成分[C]		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
相对于成分[A]+[B-1]+[D]的合计100重量份的成分[C]的比率		0.7	0.7	0.7	0.7	0.6	0.7	0.7	0.7
成分[D]		-	-	-	-	-	-	-	-
相对于成分[A]+[B-1]+[D]的合计100重量份的成分[D]的比率		-	-	-	-	-	-	-	-
评价									
成型体外观		○	○	○	○	○	○	○	○
耐冲击性		○	○	○	○	○	○	○	○
激光标记发色性		○	○	○	○	○	○	○	○
激光标记耐久性		○	○	○	△	○	○	○	○

实施例		9	10	11	12	13	14	15
配合比率								
成分 [A]	A11	40	40	40	40	40	40	40
	A12	35	35	35	35	35	25	25
	A21	-	-	-	-	-	10	10
成分[B]:(B-1)	B11	-	-	-	-	-	-	-
	B12	0.1	0.1	8	8	-	-	-
	B13	-	-	-	-	-	-	-
	B14	-	-	-	-	1	-	-
	B15	-	-	-	-	-	1	-
	B16	-	-	-	-	-	-	1
相对于成分[A]100重量份的(B-1)的量		0.1	0.1	10.7	10.7	1.3	1.3	1.3
成分[C]		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
相对于成分[A]+[B-1]+[D]的合计100重量份的成分[C]的比率		0.7	0.6	0.6	0.5	0.6	0.6	0.6
成分[D]		0.5	8.5	0.1	8	1	1	1
相对于成分[A]+[B-1]+[D]的合计100重量份的成分[D]的比率		0.7	10	0.1	8.8	1.3	1.3	1.3
评价								
成型体外观		○	○	○	○	○	○	○
耐冲击性		○	○	○	○	○	○	○
激光标记发色性		○	○	○	○	○	○	○
激光标记耐久性		○	○	○	○	○	○	○

实施例		1 6	1 7	1 8	1 9	2 0	2 1	2 2	2 3	2 4
配合比率										
成分[A]	A11	40	40	40	40	40	40	40	40	40
	A12	35	35	35	35	35	35	25	25	35
	A21	-	-	-	-	-	-	10	10	-
成分[B]:(B-2)	B21	1.6	-	-	-	-	-	-	1.6	-
	B22	-	1.6	-	-	0.1	-	-	-	-
	B23	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	B24	-	-	1.6	-	3	-	1.6	-	-
	B25	-	-	-	1.6	-	-	-	-	-
	B26	-	-	-	-	-	1.6	-	-	-
	B27	-	-	-	-	-	-	-	-	-
相对于成分[A]100重量份的(B-2)的量		2.1	2.1	2.1	2.1	4.1	2.1	2.1	2.1	2.1
成分[C]		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
相对于成分[A]100重量份的(C)的比率		0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
评价										
成型体外观		○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐冲击性		○	○	○	○	○	○	○	○	○
激光标记发色性		○	○	○	○	○	○	○	○	○
激光标记耐久性		○	○	○	△	○	○	○	○	○

实施例		2 5	2 6	2 7	2 8	2 9	3 0	3 1	3 2	3 3	3 4
配合比率											
成分[A]	A11	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
	A12	35	35	35	35	35	35	35	25	35	35
	A21	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-
成分[B]:(B-1)	B11	1	-	-	-	-	5	-	-	-	1
	B12	-	1	-	-	-	-	5	-	-	-
	B13	-	-	1	4	4	-	-	4	-	-
	B14	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-
相对于成分[A]100重量份的(B-1)的量		1.3	1.3	1.3	5.3	5.3	6.7	6.7	5.3	1.3	1.3
成分[B]:(B-2)	B21	1	-	-	-	-	-	-	2	1	-
	B22	-	-	-	-	-	-	4	-	-	-
	B23	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	B24	-	1.6	4	4	-	-	-	2	-	-
	B25	-	-	-	-	-	4	-	-	-	-
	B26	-	-	-	-	4	-	-	-	-	-
	B27	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1
相对于成分[A]100重量份的(B-2)的量		1.3	2.1	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	1.3	1.3
成分[C]		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
相对于成分[A]+[B-1]的合计100重量份的成分[C]的比率		0.7	0.7	0.7	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.7	0.7
评价											
成型体外观		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐冲击性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
激光标记发色性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
激光标记耐久性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

比较例		1	2	3	4	5	6
配合比率							
成分[A]	A11	40	25	40	40	25	25
	A12	35	40	35	35	40	40
	A21	-	10	-	-	10	10
成分[B]:(B-1)	B11	-	1.6	-	-	-	-
	B12	-	-	-	-	-	-
	B13	-	-	-	-	-	1
	B14	-	-	-	-	-	-
相对于成分[A]100重量份的(B-1)的量		-	2.1	-	-	-	1.3
成分[B]:(B-2)	B21	-	-	-	-	-	-
	B22	-	-	-	-	-	-
	B23	-	-	-	1.6	-	-
	B24	-	-	-	-	1.6	1.6
	B25	-	-	-	-	-	-
	B26	-	-	-	-	-	-
	B27	-	-	-	-	-	-
相对于成分[A]100重量份的(B-2)的量		-	2.1	-	2.1	2.1	2.1
成分[C]		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
相对于成分[A]+[B-1]的合计100重量份的成分[C]的比率		0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
成分 [D]		-	-	1	-	-	-
评价							
成型体外观		○	×	○	×	○	○
耐冲击性		○	○	○	×	○	○
激光标记发色性		○	×	△	○	×	×
激光标记耐久性		×	△	×	○	△	△

参考例		1	2	3	4	5	6
配合比率							
成分[A]	A11	40	40	40	40	40	40
	A12	35	35	35	35	35	35
	A21	-	-	-	-	-	-
成分[B]:(B-1)	B11	-	-	-	-	-	-
	B12	-	-	-	-	-	-
	B13	-	1	1	15	15	-
	B14	15	-	-	-	-	-
相对于成分[A]100重量份的(B-1)的量		20	1.3	1.3	20	20	-
成分[B]:(B-2)	B21	-	-	-	-	-	-
	B22	-	-	-	-	-	-
	B23	-	1.6	-	-	-	-
	B24	-	-	15	15	1.6	15
	B25	-	-	-	-	-	-
	B26	-	-	-	-	-	-
	B27	-	-	-	-	-	-
相对于成分[A]100重量份的(B-2)的量		-	2.1	20	20	2.1	20
成分[C]		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
相对于成分[A]+[B-1]的合计100重量份的成分[C]的比率		0.6	0.7	0.7	0.6	0.6	0.7
评价							
成型体外观		×	○	×	×	×	×
耐冲击性		×	×	×	×	×	×
激光标记发色性		○	○	○	○	○	○
激光标记耐久性		○	○	○	○	○	○